


PCT
 WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
 Internationales Büro
 INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
 INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

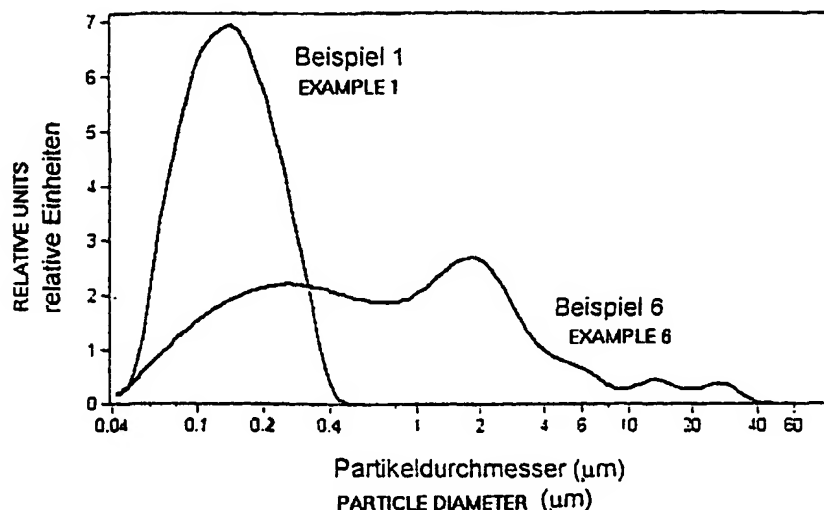
(51) Internationale Patentklassifikation ⁷ : <div style="text-align: center; font-weight: bold;">C09K 11/00</div>	A2	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/63317 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 26. Oktober 2000 (26.10.00)						
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/03543 (22) Internationales Anmeldedatum: 19. April 2000 (19.04.00) (30) Prioritätsdaten: <table style="width: 100%;"> <tr> <td style="width: 33%;">199 17 887.9</td> <td style="width: 33%;">20. April 1999 (20.04.99)</td> <td style="width: 33%;">DE</td> </tr> <tr> <td>199 34 436.1</td> <td>22. Juli 1999 (22.07.99)</td> <td>DE</td> </tr> </table> (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HONEYWELL SPECIALTY CHEMICALS SEELZE GMBH [DE/DE]; Wunstorfer Strasse 40, D-30926 Seelze (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BLEY, Bianca [DE/DE]; Brüggenmannhof 7, D-30167 Hannover (DE). FISCHBECK, Uwe [DE/DE]; Walter-Kemper-Strasse 8, D-31553 Sachsenhagen (DE). POTRAWA, Thomas [DE/DE]; Dahlienweg 22, D-30927 Seelze (DE). SIGGEL, Alfred [DE/DE]; Lärchenweg 1, D-30927 Seelze (DE). WIECZORECK, Jürgen [DE/DE]; Konrad-Adenauer-Strasse 16, D-30823 Garbsen (DE). (74) Anwalt: STURM, Christoph; Honeywell Holding AG, IP Europe - Law Department, Kaiserleistrasse 39, D-63067 Offenbach am Main (DE).	199 17 887.9	20. April 1999 (20.04.99)	DE	199 34 436.1	22. Juli 1999 (22.07.99)	DE	(81) Bestimmungsstaaten: AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DK, DM, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG). Veröffentlicht <i>Ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts.</i>	
199 17 887.9	20. April 1999 (20.04.99)	DE						
199 34 436.1	22. Juli 1999 (22.07.99)	DE						

(54) Title: INORGANIC ILLUMINANTS MADE OF FINEST GRAINS

(54) Bezeichnung: FEINSTKÖRNIGE ANORGANISCHE LEUCHTSTOFFE

(57) Abstract

The present invention relates to an inorganic illuminant that is produced by means of a solid phase synthesis and that has an average particle size of not more than 1,000 nm. The invention also relates to a method for producing an inorganic illuminant with an average particle size of not more than 1,000 nm. The invention further relates to a printing colour and an object which are provided with an inventive illuminant and/or an illuminant that is produced according to the inventive method and/or a mixture of two or more thereof. The invention also relates to a method for identifying an inventive object that is provided with an inventive illuminant and/or an illuminant which is produced according to the inventive method and/or a mixture of two or more thereof.



(57) Zusammenfassung

Die vorliegende Erfindung betrifft einen anorganischen mittels einer Festkörpersynthese hergestellten Leuchtstoff mit einer mittleren Teilchengrösse von höchstens 1000 nm und ein Verfahren zur Herstellung eines anorganischen Leuchtstoffes mit einer mittleren Teilchengrösse von höchstens 1000 nm. Ferner betrifft die Erfindung eine Druckfarbe und einen Gegenstand, die jeweils einen erfindungsgemässen Leuchtstoff und/oder einen Leuchtstoff, der nach dem erfindungsgemässen Verfahren hergestellt wurde und/oder ein Gemisch aus zwei oder mehr davon aufweisen. Weiter bezieht sich die Erfindung auf ein Verfahren zur Identifizierung eines erfindungsgemässen Gegenstands, der einen erfindungsgemässen Leuchtstoff und/oder einen Leuchtstoff, der nach dem erfindungsgemässen Verfahren hergestellt wurde und/oder ein Gemisch aus zwei oder mehr davon aufweist.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland			TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CM	Kamerun			PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

5

Feinstkörnige anorganische Leuchtstoffe

Die vorliegende Erfindung betrifft feinstkörnige anorganische Leuchtstoffe, ein
10 Verfahren zu deren Herstellung sowie ihre Verwendung, insbesondere die
Einarbeitung derartiger Leuchtstoffe in lumineszierende Viskosefasern.

UV-anregbare Leuchtstoffe sind bekannt und werden z.B. in
Sicherheitsdokumenten oder maschinenlesbaren Dokumenten eingesetzt. Auch in
15 den sogenannten Leuchtstofflampen oder Leuchtstoffwerberöhren sowie in
Quecksilber-Hochdrucklampen kommen die UV-anregbaren Leuchtstoffe zum
Einsatz. Die Auswahl der Leuchtstoffe erfolgt nach der gewünschten
Emissionsfarbe. Neben der Anregung durch UV-Strahlen gibt es je nach
Leuchtstoff noch andere Anregungsmöglichkeiten. Zum Beispiel lassen sich
20 manche Leuchtstoffe durch Elektronenstrahlen anregen, was vor allem bei
Fernseh- und Computerbildschirmen sowie bei Oszillographenröhren und
Bildwandlern ausgenutzt wird. Bei Anregung durch sichtbares Licht sind
insbesondere Leuchtstoffe von Bedeutung, die durch Anregung mit kurzwelligem
sichtbaren Licht nach Abschalten der anregenden Lichtquelle längere Zeit
25 nachleuchten, also starke Phosphoreszenz zeigen. Die Nachleuchtfarben haben in
der letzten Zeit sehr an Bedeutung zugenommen, weil man damit Fluchtwege
markieren kann, die bei Lichtausfall noch erkannt werden können. Ferner gibt es
auch Elektrolumineszenz-Leuchtstoffe, d.h. Leuchtstoffe, die beim Anlegen eines
elektrischen Feldes leuchten. Elektrolumineszenzfähige Verbindungen sind z.B.
30 ZnS, ZnSe, CdS usw., die mit verschiedenen Aktivatoren, wie Cu oder Mn,

aktiviert sind. Anwendung finden die Elektrolumineszenz-Leuchtstoffe beispielsweise bei Zifferblättern von Meßinstrumenten.

Leuchtstoffe können entweder aus organischen Verbindungen oder aus
5 anorganischen Verbindungen bestehen. Anorganische Leuchtstoffe besitzen im
allgemeinen den Vorteil einer sehr guten Lichtechtheit im Vergleich zu den
organischen Leuchtstoffen. Große Nachteile für spezielle Applikationen der bisher
bekannten anorganischen Leuchtstoffe sind jedoch neben der hohen Korngröße
die Härte und die hohe Dichte. Eine hohe Korngröße bewirkt ein geringes
10 Auflösungsvermögen der einzelnen Strukturen wie z.B. feine Linien, Pixel, kleine
Buchstaben oder Bildelemente. Kleine Austrittsöffnungen in mechanischen
Druckvorrichtungen können durch zu große Partikel verstopfen. Eine hohe Härte
kann mechanischen Abrieb und Verschleiß in den Druckmaschinen verursachen.
Eine hohe Dichte bewirkt ein Ansitzen des Leuchtstoffs in einem flüssigen
15 Medium und somit eine inhomogene Verteilung des Leuchtstoffes in der Farbe.
Die Leuchtstoffsuspension muß vor der Anwendung homogenisiert werden.
Organische Leuchtstoffe, deren Dichte sich nur wenig von der Dichte des
Mediums unterscheidet, bleiben dagegen sehr lange in der Schwebe.

20 Anorganische Leuchtstoffe sind normalerweise polykristalline Pulver. Es ist
wohlbekannt, daß die Kristalle erheblich an Helligkeit einbüßen, wenn ihre
Korngröße etwa durch mechanisches Zerkleinern verringert wird. Es ist nicht
möglich, kristalline anorganische Leuchtstoffe ohne Helligkeitsverlust zu mahlen.
Deshalb war die Anwendung anorganischer Leuchtstoffe bisher auf Druckfarben
25 für Sieb-, Tief- und Flachdruck beschränkt, je nach der Größe der Partikel. Gerade
zur Herstellung von Sicherheitsdokumenten oder maschinenlesbaren
Dokumenten, deren Aufdruck aus feinen Strukturen bestehen soll, sind geringe
Partikelgrößen erforderlich. Für ein Verfahren wie den Ink-Jet-Druck, bei dem die
Tinte durch eine feine Düse auf das zu bedruckende Gut aufgebracht wird, sind
30 die herkömmlichen anorganischen Leuchtstoffe zu grob, da sie die Düsen

verstopfen würden. Diese Verarbeitungstechnik ist bislang den organischen Leuchtstoffen vorbehalten gewesen.

Häufig eingesetzte anorganische Leuchtstoffe sind verschiedene Aktivatoren
5 enthaltende Zinksulfide, beispielsweise ZnS:Cu, ZnS:Ag und ZnS:Mn. Üblicherweise werden derartige Leuchtstoffe mittels Festkörpersynthese dargestellt. Die über die bekannten Festkörpersynthesen hergestellten anorganischen Leuchtstoffe besitzen mittlere Korngrößen von deutlich mehr als 1 Mikrometer.

10

Sowohl aus der EP 0 622 439 wie auch aus dem Artikel aus Journal of Luminescence, 66/67 (1998) 315-318 ist bekannt, nanoskalige, mit einem Aktivator dotierte Leuchtstoffpartikel, wie beispielsweise ZnS:Mn, mittels eines „naßchemischen“ Verfahrens herzustellen. Allerdings benötigen die so
15 hergestellten Partikel, deren Größe kleiner als 10 nm ist, zur Stabilisierung eine Oberflächenmodifizierung. Häufig wird hierbei als grenzflächenaktiver Stoff, d.h. als sogenanntes „surfactant“, Polymethylmethacrylat (PMMA) eingesetzt. Durch dessen Anlagerung an der Oberfläche der einzelnen nanoskaligen Partikel wird ein Zusammenlagern der einzelnen Partikel verhindert. Die
20 Fluoreszenzhelligkeiten sind allerdings erheblich geringer als die der entsprechenden mikroskaligen Leuchtstoffe.

Die GB 1 454 854 betrifft weiterhin ein Verfahren zur Herstellung eines elektrolumineszenten Pulvers auf Basis eines Mangan-aktivierten Zinksulfids, das
25 das Erhitzen eines Ausgangsgemischs eines Zinksulfid-Pulvers und einer Mangan-Verbindung in einer Kohlenstoffdisulfid-umfassenden Atmosphäre bei einer Temperatur im Bereich von 600 bis 900°C und das Einbringen des derart erhitzten Gemischs in eine Kupferionen-enthaltende wäßrige Lösung umfaßt,

wobei die Menge an Mangan in der Mangan-Verbindung bezogen auf das Zinksulfid-Pulver 0,1 bis 0,5 Gew.-% beträgt.

- Mit diesem Verfahren lassen sich, insbesondere durch die Verwendung einer
- 5 Kohlenstoffdisulfid-enthaltenden Atmosphäre, lediglich vergleichsweise geringe Mengen an Leuchtstoff produzieren.

- Eine Aufgabe der Erfindung ist es nun, nanoskalige anorganische Leuchtstoffpartikel bereitzustellen, die einfach herzustellen sind und deren
- 10 Fluoreszenzhelligkeiten gegenüber den entsprechenden mikroskaligen Leuchtstoffpartikeln keine oder nur wenig an Stärke einbüßen. Ferner ist es eine Aufgabe der Erfindung, ein entsprechendes Verfahren zur Herstellung derartiger Leuchtstoffpartikel zu schaffen. Weiter ist es eine Aufgabe der Erfindung
- lumineszierende Fasern mit darin eingearbeiteten feinstkörnigen anorganischen
- 15 Leuchtstoffpartikeln bereitzustellen, die gleichzeitig eine hohe Lichtechtheit und intensive Lumineszenzeffekte, insbesondere im sichtbaren Wellenlängenbereich, aufweisen.

- Diese Aufgaben werden durch einen anorganischen Leuchtstoff gemäß Anspruch
- 20 1 und ein Verfahren gemäß Anspruch 4 gelöst. Weitere Ausgestaltungsmöglichkeiten und Vorteile werden in den Unteransprüchen angegeben. In weiteren unabhängigen Ansprüchen werden ferner Anwendungsmöglichkeiten aufgezeigt.

- 25 Demgemäß wird erfindungsgemäß ein anorganischer mittels Festkörpersynthese hergestellter Leuchtstoff mit einer mittleren Teilchengröße von höchstens 1000 nm, vorzugsweise von höchstens 800 nm, weiter bevorzugt von höchstens 600 nm und besonders bevorzugt von höchstens 400 nm bereitgestellt. Vorzugsweise

besitzt der erfindungsgemäße Leuchtstoff eine mittlere Teilchengröße, die mindestens 10 nm, vorzugsweise mindestens 20 nm beträgt.

- Insbesondere liegt die mittlere Korngröße der Leuchtstoffpartikel im Bereich von
5 ungefähr 50 nm bis ungefähr 400 nm, besonders bevorzugt in einem Bereich von
ungefähr 100 nm bis etwa 200 nm.

- In einer bevorzugten Ausführungsform umfaßt der erfindungsgemäße
anorganische Leuchtstoff mindestens ein Wirtsgitter auf der Basis von ZnS
10 und/oder ZnS/ZnO und/oder ZnS/CdS und mindestens einen Aktivator. Der
Aktivator weist dabei mindestens eines der Elemente aus der Gruppe umfassend
Co, Cu, Al, Ag, Au, Mn, Cr, Ti, Th und die Seltenerdmetalle und/oder ein
Gemisch aus zwei oder mehreren Elementen dieser Gruppe auf.

- 15 In einer bevorzugten Ausführungsform beträgt der Gewichtsanteil der Aktivatoren
am gesamten Gewicht der Leuchtstoffpartikel weniger als 5%, besonders
bevorzugt weniger als 1%.

- In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform umfaßt der Leuchtstoff ein
20 Wirtsgitter auf der Basis von ZnS und/oder ZnS/ZnO und/oder ZnS/CdS und
Aktivatoren aus der Gruppe Cu, Ag, Au, Mn mit einem Gewichtsanteil von
maximal 5%, insbesondere von weniger als 1% und zusätzlich ungefähr 1 ppm bis
ungefähr 0,1 Gew.-%, vorzugsweise ungefähr 1 ppm bis ungefähr 50 ppm,
besonders bevorzugt ungefähr 2 bis ungefähr 20 ppm, jeweils bezogen auf die
25 Summe der Metallsulfide, mindestens eines weiteren wie oben definierten
Elementes, vorzugsweise von Co und/oder Al.

Vorzugsweise liegt der Gehalt an Kupfer und/oder Silber als Aktivator bei jeweils maximal 100 ppm. Bei Verwendung von Mangan als Aktivator liegt dessen Gehalt vorzugsweise oberhalb von 0,5 bis 5 Gew.-% und insbesondere bei 1 bis 4 Gew.-%.

5

Ferner betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung eines anorganischen Leuchtstoffes mit einer mittleren Teilchengröße von höchstens 1000 nm, wobei das Verfahren mindestens den folgenden Schritt (i) aufweist:

(i) Sintern einer Mischung, die mindestens umfaßt:

10 mindestens ein Zn-Sulfid oder mindestens ein Zn-Oxid oder
 mindestens eine unter Sinterbedingungen zersetzbare Zn-
 Verbindung oder ein Gemisch aus zwei oder mehr der Sulfide,
 Oxide oder der unter Sinterbedingungen zersetzbaren Zn-
 Verbindungen,

15 mindestens ein Sulfid oder mindestens ein Oxid oder mindestens
 eine unter Sinterbedingungen zersetzbare Verbindung oder ein
 Gemisch aus zwei oder mehr dieser Verbindungen eines Elementes
 der Gruppe umfassend Co, Al, Cu, Ag, Au, Mn, Cr, Ti, Th und die
 Seltenerdmetalle.

20

Bei Verwendung neben oder anstelle von Sulfiden oder Oxiden von mindestens
einem der Elemente Zn und Cd anderer, unter Sinterbedingungen zersetzbarer
Verbindungen von mindestens einem der Elemente Zn und Cd werden
vorzugsweise Sulfate, Carbonate und/oder Chloride von Zn und/oder Cd
25 eingesetzt.

Vor der eigentlichen Sinterung werden die Ausgangsverbindungen,
gegebenenfalls zusammen mit Wasser und/oder Schwefel und/oder anderen

Zusatzstoffen, wie beispielsweise Schmelzmitteln, miteinander vermischt oder vermahlen, wobei hier vorzugsweise feinvermahlen wird. Sofern in Gegenwart von Wasser feinvermahlen wird, wird die dabei erhaltene Aufschlämmung der Verbindungen filtriert und das erhaltene Gemisch getrocknet und anschließend
5 gesiebt.

Bezüglich der Gestalt der durch das erfindungsgemäße Verfahren erhaltenen Leuchtstoff-Teilchen existieren keinerlei Beschränkungen, d.h. sie können in Form von Nadeln, Plättchen, Doppelpyramiden, Octaedern, Tetraedern, Prismen
10 und als kugelförmige Teilchen vorliegen. Vorzugsweise liegen die erhaltenen Leuchtstoff-Teilchen in Form von Kugeln vor.

Vorzugsweise werden zur Beeinflussung der Kristallisation des Leuchtstoffs weitere Zusatzstoffe verwendet. Hierbei werden bevorzugt Ammonium- und/oder
15 Alkali- und/oder Erdalkalihalogenide und/oder -phosphate und/oder -borate und/oder -carbonate und/oder Verbindungen, die unter den vorliegenden Reaktionsbedingungen ein entsprechendes Halogenid, Phosphat oder Borat bilden und/oder Gemische aus zwei oder mehreren der vorgenannten Verbindungen eingesetzt.

20

Neben diesen Zusätzen, haben auch die Sintertemperatur und die Dauer des Sinterungsprozesses Einfluß auf die Korngröße des erhaltenen Leuchtstoffs. Im allgemeinen werden die zu sinternden einzelnen Partikel des Leuchtstoffs umso dichter, je höher die Sintertemperatur und je länger die Sinterzeit. Vorzugsweise
25 liegt die Sinterungszeit bei der Erfindung zwischen ungefähr 0,5 bis ungefähr 15 Stunden, besonders bevorzugt zwischen ungefähr 2 und 10 Stunden.

Die Sinterungstemperatur liegt im allgemeinen in einem Bereich von 400 bis 1500°C, vorzugsweise in einem Bereich von 600°C bis 1000°C.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird die Ausgangsmischung innerhalb von etwa 20 Minuten auf eine Temperatur von etwa 500°C geheizt. Die so hochgeheizte Mischung wird sodann für etwa 240 Minuten auf dieser Temperatur von etwa 500°C gehalten. Innerhalb von etwa 20 Minuten wird das Reaktionsgemisch anschließend auf eine Temperatur in einem Bereich von 600°C bis 700°C, vorzugsweise auf etwa 650°C gebracht, auf welcher das Gemisch dann für etwa 150 Minuten gehalten wird.

Die Leuchtstoffe gemäß vorliegender Erfindung unterscheiden sich bezüglich der bekannten elektrolumineszenten Leuchtstoffe, wie sie beispielsweise in der Eingangs erwähnten GB 1 454 854 genannt sind, dadurch, daß bei der Verwendung von beispielsweise Kupfer als Aktivator dieses über den Leuchtstoff hinweg homogen verteilt ist, während bei den bekannten elektrolumineszenten Leuchtstoffen Kupfer stets konzentriert im äußeren Bereich der Leuchtstoffpartikel als „Leiterband“ vorliegt. Darüber hinaus enthält die Atmosphäre während der Sinterung im erfindungsgemäßen Verfahren keine kritischen Substanzen, wie z.B. Kohlenstoffdisulfid, sondern kann in sauerstoffhaltiger Atmosphäre, wie z.B. Luft, aber auch in Inertgasen, wie z.B. Stickstoff, durchgeführt werden.

Weiterhin betrifft die Erfindung eine Druckfarbe, die einen erfindungsgemäßen Leuchtstoff und/oder einen Leuchtstoff, der mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens hergestellt wurde, und/oder ein Gemisch aus zwei oder mehr davon aufweist. Vorzugsweise handelt es sich dabei um eine Druckfarbe, die in Ink-Jet-Druckmaschinen verwendet werden kann oder um eine Stahlstich- oder Offset-Druckfarbe. Neben dem Leuchtstoff enthält die erfindungsgemäße Druckfarbe

herkömmliche Komponenten. Die Druckfarbe kann beispielsweise durch Vermischen eines Extenders, eines Wachses, eines erfindungsgemäßen Leuchtstoffs und weiterer Additive, wie beispielsweise eines Glanzmittels, eines Verlaufmittels und/oder eines Antioxidationsmittels oder von Gemischen aus zwei
5 oder mehr davon zusammen mit harzartigen Komponenten und einem Lösungsmittel, wie beispielsweise einem Kohlenwasserstoff oder einem wäßrigen Medium, hergestellt werden.

Vorzugsweise wird der erfindungsgemäße Leuchtstoff, bzw. auch die
10 erfindungsgemäße Druckfarbe für Applikationen auf Substraten angewendet. Diese Applikationen können durch verschiedene Aufbringverfahren, wie beispielsweise Elektrophorese, Photolithographie, Auftragung in einem Bindemittel oder Primer, vorzugsweise jedoch durch unterschiedliche Drucktechniken, wie beispielsweise mittels Flachdruck, Stahlstich-Tiefdruck,
15 Offsetdruck oder Ink-Jet-Druck, geschehen.

Ferner betrifft die Erfindung einen Gegenstand, der mindestens einen erfindungsgemäßen Leuchtstoff oder ein Gemisch aus zwei oder mehr erfindungsgemäßen Leuchtstoffen aufweist. Vorzugsweise handelt es sich bei dem
20 Gegenstand um ein Sicherheitsdokument. Unter Sicherheitsdokumenten werden hierbei beispielsweise Personalausweise, Reisepässe, Führerscheine oder Benutzungs- oder Einfuhrerlaubnisse, Banknoten, Aktien oder sonstige Wertpapiere, Reise-, Flug- oder Lotterietickets, Kreditkarten oder Scheckkarten aus Kunststoff, Reise- oder Bankcheques verstanden. Der erfindungsgemäße
25 Gegenstand läßt sich durch entsprechende Bestrahlung, d.h. in Abhängigkeit von dem Leuchtstoff, den der Gegenstand umfaßt, und der Beobachtung oder der maschinellen Detektion des auf die Beleuchtung hin folgenden emittierten Lichts authentifizieren. Vorzugsweise werden Leuchtstoffe eingesetzt, die durch UV-Licht anregbar sind. Das dann zu beobachtende emittierte Licht liegt im
30 sichtbaren Bereich. Die Anregung des Leuchtstoffs kann dabei mit bekannten

Bestrahlungseinrichtungen erfolgen. Vorzugsweise werden solche Leuchtstoffe eingesetzt, die durch UV-Strahlung in den Wellenlängenbereichen von etwa 200 nm bis etwa 400 nm angeregt werden können. Neben der auftretenden Fluoreszenz kann dabei ja nach Leuchtstoff auch ein Nachleuchten nach
5 Entfernen der Anregungsquelle auftreten.

Ferner betrifft die Erfindung eine lumineszierende Faser aus wenigstens einem faserbildenden Material mit wenigstens einem darin verteilten erfindungsgemäßen feinstkörnigen anorganischen Leuchtstoff-Pigment. Die eingearbeiteten
10 erfindungsgemäßen Leuchtstoff-Pigmente haben vorzugsweise eine mittlere Teilchengröße von weniger als 200 nm. Vorzugsweise zeigen sie ferner bei Anregung mit UV-Strahlung intensive Lumineszenzeffekte im sichtbaren Wellenlängenbereich, insbesondere eine blaue, grüne oder orange Lumineszenz.

15 Der Gehalt an den erfindungsgemäß eingereichten Leuchtstoff-Pigmenten in die lumineszierenden Fasern kann in einem breiten Bereich variieren und liegt zweckmäßig bei einer Menge von 0,01 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise mehr als 5 Gew.-% bis zu 50 Gew.-%, bezogen auf die wasserfreie Gesamtfasermasse. Weiter bevorzugt sind Prozentgehalte von 7 bis 40, insbesondere von 10 bis 20
20 Gew.-%, bezogen auf die wasserfreie Gesamtfasermasse.

Bezüglich des faserbildenden Materials gibt es erfindungsgemäß keine spezielle Beschränkung, vorausgesetzt, daß das faserbildende Material mit den Leuchtstoff-Pigmenten der beanspruchten Teilchengröße mischbar ist. Als faserbildende
25 Materialien sind insbesondere die folgenden zu nennen: Viskose; Polyester, wie z.B. Polyethylenterephthalathomo- und -copolymere; Polyamide, wie z.B. Nylon-6 und Nylon-6,6; Polyolefine, wie z.B. Polypropylen; Polyarylenether und Polyarylsulfide. In den erfindungsgemäßen lumineszierenden Fasern ist das faserbildende Material vorzugsweise Viskose, da so hergestellte lumineszierende

Fasern mit den üblichen Papierrohstoffen auf Basis von Cellulose gut verträglich und mit verschiedenen Druckverfahren, wie Offset, bedruckbar sind, so daß solche Fasern ohne Probleme zur Kennzeichnung von Papieren, speziell Werdokumenten, verwendet werden können.

5

Auch im Textilbereich lassen sich die erfindungsgemäßen Verfahren zur verdeckten oder offenen Ausrüstung hochwertiger Markenprodukte verwenden. Die erzielbare intensive Lumineszenz, verbunden mit hoher Lichtechtheit, macht die erfindungsgemäßen lumineszierenden Fasern besonders geeignet für die

10 Sicherheitskennzeichnung beliebiger faserhaltiger Gegenstände, besonders von Textilien, Papieren und besonders von Werdokumenten.

Das Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen lumineszierenden Fasern ist einfach und erfordert lediglich, daß man das mit dem Aktivator dotierte

15 feinstkörnige anorganische Leuchtstoff-Pigment dem faserbildenden Material oder einer Lösung desselben zusetzt und daraus Fasern spinnt. Beispielsweise wird das dotierte Pigment Viskosemasse zugesetzt, aus der nach dem Viskosespinnverfahren Fasern gesponnen werden. Man kann auch die dotierten Pigmente einer Celluloselösung zusetzen und aus dieser Fasern spinnen, wie beispielsweise nach

20 dem Cuproverfahren, dem Lyocellverfahren oder nach einem Verfahren über niedrigsubstituierte Celluloseether. Als Lösungsmittel kann dabei beispielsweise N-Methylmorpholinoxid/Wasser benutzt werden.

Durch Kombination mit einer geeigneten Anregungsquelle können derartige

25 Viskosefasern für die Sicherheitsmarkierung von Produkten, den Nachweis der Originalität und zur Steuerung von automatischen Erkennungsprozessen von Textilien, Werdokumenten und Sicherheitspapieren im weitesten Sinne dienen. In diesem Zusammenhang ist es notwendig, Materialien und Sicherheitsmerkmale zu verwenden, die sehr schwer zu fälschen und in Kombination mit anderen

Sicherheitsmerkmalen produzierbar sind. Neben der einfachen Kontrolle durch jeden Einzelnen ist es auch erwünscht, daß die entsprechenden Sicherheitsmerkmale je nach Sicherheitsstufe im Zweifelsfalle auch nur analytisch mit erhöhtem Aufwand eindeutig nachzuweisen sind. Lumineszierende Fasern erlauben dabei eine lokalisierte, hohe Signalintensität und damit ein besseres Signal-Rausch-Verhältnis im Vergleich zu flächenhaften Aufbringungen entsprechender Leuchtstoff-Pigmente mittels üblicher Sicherheitsdrucktechnologien. Das langfristige Bestreben bei der Herstellung von Sicherheitsmerkmalen ist der technische/wissenschaftliche Vorsprung vor dem Fälscher und die Reduktion der Motivation zur Fälschung durch eine dem Sicherheitsmerkmal anhaftende Komplexität.

Für diese Anwendung bieten die erfindungsgemäßen Fasern große Vorteile bei der einfachen, raschen, kontaktlosen und preisgünstigen Kontrolle, der maschinellen Lesbarkeit, der Kombinierbarkeit mit anderen Effekten, der gezielten Anregung mit unterschiedlichen Wellenlängen und der verschiedenen Lumineszenzfarben bei Anregung mit unterschiedlichen Wellenlängen. Die erfindungsgemäßen Materialien sind zur Herstellung von nichtkopierbaren Textilien, Wertdokumenten und Sicherheitspapieren geeignet, mit den Rohstoffen auf der Basis von Zellulose gut verträglich und mit verschiedenen Druckverfahren, speziell Stahlstich- und Offsetdruck bedruckbar, so daß die Möglichkeit der Kombination mit Sicherheitsdruckfarben oder mit anderen Sicherheitsmerkmalen gegeben ist.

Durch Kombination mit einer geeigneten Anregungsquelle können die erfindungsgemäßen lumineszierenden Viskosefasern mit einem Phosphoreszenzeffekt beispielsweise für die offene Sicherheitsmarkierung von Produkten und den Nachweis ihrer Originalität dienen. Für diese Anwendung bieten die erfindungsgemäßen Fasern mit Phosphoreszenzeffekt große Vorteile bei der einfachen, raschen, kontaktlosen und preisgünstigen Kontrolle durch jeden

Einzelnen, da die notwendige Anregung des Phosphoreszenzeffektes bereits mit weißem Tages- oder Kunstlicht möglich ist und zur Verifizierung des Sicherheitsmerkmals eine visuelle Betrachtung in abgedunkelter Umgebung ausreicht. Unter Verwendung eines Photodetektors ist zudem auf einfache Weise
5 eine maschinelle Lesbarkeit gegeben, wobei der Phosphoreszenzeffekt auch die räumliche Trennung des Ortes der Anregung vom Ort der Verifizierung erlaubt.

Die erfindungsgemäßen Fasern mit Fluoreszenz, jedoch ohne Phosphoreszenzeffekt, gestatten ebenfalls eine Kontrolle durch jeden Einzelnen, die
10 zum Nachweis notwendige UV-Anregung erhöht jedoch bereits den Schwierigkeitsgrad für Erkennung und stellen daher eine höhere Sicherheitsstufe dar.

Neben den feinstkörnigen anorganischen Leuchtstoffen gemäß der vorliegenden
15 Erfindung können im Fasermaterial weitere Leuchtstoff-Pigmente, wie z. B. solche, die bei Anregung mit sichtbarer oder ultravioletter Strahlung im Wellenlängenbereich von 200 bis 700 nm nach Ende der Anregung sichtbares Licht mit spektralen Anteilen im Wellenlängenbereich von 380 bis 700 nm emittieren, wobei Erdalkalialuminate, die mit Europium aktiviert und gegebenenfalls mit einem
20 weiteren seltenen Erdelement als Co-aktivator, insbesondere Dysprosium, versehen sind, verwendet werden, wobei Erdalkalialuminate gemäß der EP-A 0 622 440 und der US 5,376,303 besonders bevorzugt sind. Ferner können solche anorganischen Leuchtstoff-Pigmente zusätzlich eingesetzt werden, die bei Anregung mit ultravioletter Strahlung einen Fluoreszenzeffekt besitzen.

25

Darüber hinaus lassen sich infrarotaktive Pigmente, d. h. Pigmente, die infrarotaktive Leuchtstoffe mit einem Lumineszenzprozeß enthalten, an dem zumindest teilweise langwellige, infrarote Strahlung mit Wellenlängen oberhalb

von 630 nm beteiligt ist, verwendet. Darunter fallen insbesondere Anti-Stokes-Leuchtstoffe, wie sie u. a. in der WO 98/39392 beschrieben sind, nennen.

Weitere Einzelheiten der oben genannten zusätzlich verwendbaren Leuchtstoffe
5 sind der Internationalen Anmeldung PCT/EP99/00430 zu entnehmen, deren diesbezüglicher Kontext vollumfänglich in die vorliegende Anmeldung durch Bezugnahme aufgenommen wird.

Die Anwendung von infrarotaktiven Leuchtstoffen für die Kennzeichnung und
10 Fälschungssicherung von Wertdokumenten stellt eine noch höhere Sicherheitsstufe dar, da die geringe Signalintensität von infrarotaktiven Leuchtstoff-Pigmenten den analytischen Aufwand für Anregung und Verifizierung sehr deutlich erhöht und bereits nur die Erkennung einer dementsprechenden Sicherheitsausrüstung erschwert.

15

Weiterhin betrifft die Erfindung auch ein Verfahren zur Identifizierung eines Gegenstandes oder eines faserförmigen Gegenstandes, der mindestens einen erfindungsgemäßen Leuchtstoff und/oder ein Gemisch aus zwei oder mehr davon aufweist, wobei das Verfahren mindestens die folgenden Schritte aufweist:

- 20 (i') Bestrahlen des Gegenstandes mit einem den Leuchtstoff anregbaren Lichts,
 (ii') Detektieren des von dem Gegenstand nach dem Bestrahlen emittierten Lichts.

25 Die Erfindung soll nunmehr anhand der nachfolgenden Beispiele in Verbindung mit Figur 1 und Tabelle 1 näher erläutert werden.

Beispiele

Figur 1 zeigt die Korngrößenverteilung der Leuchtstoffe gemäß folgender
5 Beispiele 1 und 6.

Beispiele 1 und 2

Zunächst wurden im System ZnS:Cu die Herstellungsbedingungen für einen
10 Leuchtstoff mit einer mittleren Teilchengröße von weniger als 400 Nanometer
untersucht. Dazu wurden Gemische aus unterschiedlichen Gewichtsanteilen ZnS,
CuCl₂ und Schmelzmittel, wie beispielsweise NaCl oder NH₄Cl, trocken
vermahlen und bei unterschiedlichen Temperaturen und Reaktionszeiten in einem
Quarztiegel geglüht. Nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur wurden die
15 gesinterten Produkte aus dem Tiegel entnommen, in Wasser aufgerührt und
mehrfach mit Wasser gewaschen. Anschließend wurden die erhaltenen
Suspensionen desagglomert, die Feststoffe durch Filtration von der Flüssigkeit
abgetrennt und getrocknet.

20 Aus diesen Beispielen resultierten bei UV-Anregung grün fluoreszierende
Leuchtstoffe mit mittleren Teilchengrößen von deutlich unter 400 nm.

Beispiel 3 und 4

25 Beispiele 3 und 4 wurden unter gleichen Reaktionsbedingungen wie die Beispiele
1 und 2 hergestellt, ausgehend von einer Rohstoffmischung mit anderen
Dotierungen.

Es resultierten unter UV-Anregung orange-gelb fluoreszierende Leuchtstoffe, deren mittlere Korngrößen bei weniger als 400 Nanometer liegen.

Beispiel 5

5

Beispiel 5 wurde unter ähnlichen Reaktionsbedingungen wie die Beispiele 1 bis 4 hergestellt, ausgehend von einer Rohstoffmischung mit dem Aktivator Ag.

Es entstand ein unter UV-Strahlung blau fluoreszierender Leuchtstoff mit einer mittleren Teilchengröße von deutlich unter 400 nm.

10

Beispiele 6 bis 9

Zu Vergleichszwecken wurden herkömmliche, nach dem Stand der Technik mittels Festkörpersynthese hergestellte Leuchtstoffe als Beispiele 6 bis 9
15 aufgeführt

Die Ergebnisse der Beispiele 1 bis 9 sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Die in Tabelle 1 und Fig. 1 gezeigte Korngröße wurde mittels Laser-
20 Dispersionsanalyse bestimmt.

Tabelle 1

Beispiel Nr.	Aktivator	relative Fluoreszenzhelligkeit in Prozent*	mittlere Korngröße in Nanometer***
1	Cu, Cl ⁻	69	140
2	Cu, Cl ⁻	65	100
3	Mn, Cl ⁻	88	200
4	Mn, Al	86	170
5	Ag, Cl ⁻	77	200
6**	Cu, Cl ⁻	100	1500
7**	Mn, Cl ⁻	100	1500
8**	Ag, Cl ⁻	100	1500

* im Aufstrich gemessen

** Vergleichsmaterial

5 *** mittels Laserdispersionsanalyse bestimmt

Wie man der Tabelle entnehmen kann ist die Fluoreszenzhelligkeit der über das erfindungsgemäße Verfahren hergestellten Leuchtstoffe fast so hoch wie die Fluoreszenzhelligkeit der Vergleichsmaterialien aus den Beispielen 6 bis 8, obwohl

10 die erfindungsgemäßen Leuchtstoffe aus den Beispielen 1 bis 5 eine mittlere Korngröße von weniger als 15% der mittleren Korngröße der Vergleichsmaterialien besitzen. Die erfindungsgemäßen Leuchtstoffe bieten also den Vorteil, in Anwendungen verarbeitet werden zu können, die bislang nicht für anorganische Leuchtstoffe möglich waren und das bei einer gleichzeitig guten

15 Fluoreszenzhelligkeit.

5

Patentansprüche

- 10 1. Anorganischer mittels einer Festkörpersynthese hergestellter Leuchtstoff mit einer mittleren Teilchengröße von höchstens 1000 nm.
- 15 2. Leuchtstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß er mindestens ZnS und mindestens einen Aktivator aufweist, wobei der Aktivator mindestens eines der Elemente aus der Gruppe Co, Cu, Al, Ag, Au, Mn oder ein Gemisch aus mindestens einen der genannten Elemente und mindestens einen der Elemente Ti Cr und Th umfaßt.
- 20 3. Leuchtstoff nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Gewichtsanteil des Aktivators höchstens 5% beträgt.
4. Verfahren zur Herstellung eines anorganischen Leuchtstoffes mit einer mittleren Teilchengröße von höchstens 1000 nm, wobei das Verfahren mindestens den folgenden Schritt (i) aufweist:
- 25 (i) Sintern einer Mischung, die mindestens umfaßt:
- mindestens ein Zn-Sulfid oder mindestens ein Zn-Oxid oder mindestens eine unter Sinterbedingungen zersetzbare Zn-Verbindung oder ein Gemisch aus zwei oder mehr der Sulfide, Oxide oder der unter Sinterbedingungen zersetzbaren Zn-Verbindungen und

mindestens ein Sulfid oder mindestens ein Oxid oder mindestens eine unter Sinterbedingungen zersetzbare Verbindung oder ein Gemisch aus zwei oder mehr dieser Verbindungen eines Elementes der Gruppe umfassend Co, Al, Cu, Ag, Au, Mn, Cr, Ti, Th.

5

5. Druckfarbe, die einen Leuchtstoff gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3 und/oder einen Leuchtstoff, der gemäß Anspruch 4 hergestellt wurde und/oder ein Gemisch aus zwei oder mehr davon aufweist.
- 10 6. Gegenstand, der einen Leuchtstoff gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3 und/oder einen Leuchtstoff, der gemäß Anspruch 4 hergestellt wurde und/oder ein Gemisch aus zwei oder mehr davon aufweist.
- 15 7. Lumineszierende Faser aus wenigstens einem faserbildenden Material, in dem wenigstens ein Leuchtstoff-Pigment gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3 und/oder ein Leuchtstoff, der gemäß Anspruch 4 hergestellt wurde und/oder ein Gemisch aus zwei oder mehr davon verteilt ist.
- 20 8. Lumineszierende Faser nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß sie den Leuchtstoff in einer Menge von mehr als 5 bis 50, vorzugsweise von 7 bis 40, insbesondere von 10 bis 20 Gew.%, bezogen auf die wasserfreie Gesamtfasermasse, enthält.
- 25 9. Lumineszierende Faser nach einem der Ansprüche 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, daß ihr faserbildendes Material Viskose ist.

10. Faserhaltige Gegenstände, vorzugsweise Textilien, Wergedokumente oder Papier, umfassend lumineszierende Fasern nach einem der Ansprüche 7 bis 9.
11. Verfahren zur Herstellung lumineszierender Fasern nach einem der Ansprüche
5 7 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß das mindestens eine anorganische feinstkörnige Leuchtstoff-Pigment dem faserbildenden Material oder einer Lösung desselben zusetzt und daraus Fasern spinnt.
12. Verfahren zur Identifizierung eines Gegenstandes gemäß Anspruch 6 oder 10,
10 wobei das Verfahren mindestens die folgenden Schritte aufweist:
- (i') Bestrahlen des Gegenstandes mit einem den Leuchtstoff anregbaren Lichts,
 - (ii') Detektieren des von dem Gegenstand nach dem Bestrahlen emittierten Lichts.

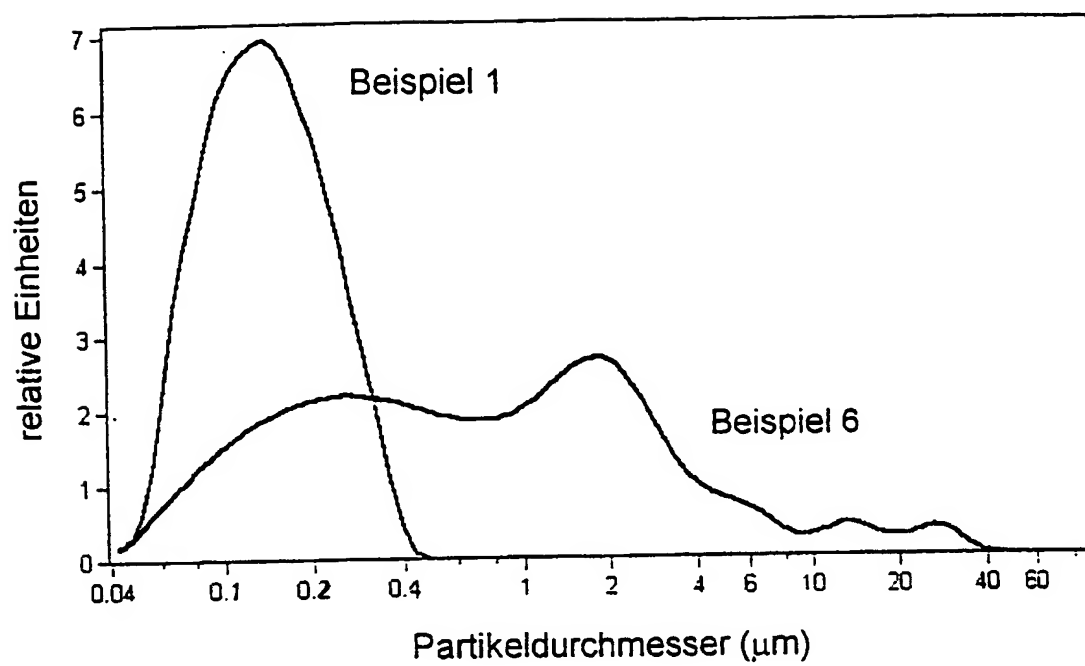


Fig. 1

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
26. Oktober 2000 (26.10.2000)

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
PCT WO 00/63317 A3

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C09K 11/02,
B41M 3/06, 3/14, D01F 2/14, C09K 11/08, 11/67, 11/64,
11/60, 11/58, 11/57

(74) Anwalt: STURM, Christoph; Honeywell Holding AG,
IP Europe - Law Department, Kaiserleistrasse 39, D-63067
Offenbach am Main (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/03543

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AL, AM, AT, AU,
AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DK,
DM, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL,
IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU,
LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT,
RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(22) Internationales Anmeldedatum:
19. April 2000 (19.04.2000)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
199 17 887.9 20. April 1999 (20.04.1999) DE
199 34 436.1 22. Juli 1999 (22.07.1999) DE

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasis-
ches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),
europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI,
FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI-Patent
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE,
SN, TD, TG).

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): HONEYWELL SPECIALTY CHEMICALS
SEELZE GMBH [DE/DE]; Wunstorfer Strasse 40,
D-30926 Seelze (DE).

Veröffentlicht:
— Mit internationalem Recherchenbericht.

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BLEY, Bianca
[DE/DE]; Brüggemannhof 7, D-30167 Hannover (DE).
FISCHBECK, Uwe [DE/DE]; Walter-Kemper-Strasse 8,
D-31553 Sachsenhagen (DE). POTRAWA, Thomas
[DE/DE]; Dahlienweg 22, D-30927 Seelze (DE).
SIGGEL, Alfred [DE/DE]; Lärchenweg 1, D-30927
Seelze (DE). WIECZORECK, Jürgen [DE/DE]; Kon-
rad-Adenauer-Strasse 16, D-30823 Garbsen (DE).

(88) Veröffentlichungsdatum des internationalen
Recherchenberichts: 5. April 2001

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: INORGANIC ILLUMINANTS MADE OF FINEST GRAINS

(54) Bezeichnung: FEINSTKÖRNIGE ANORGANISCHE LEUCHTSTOFFE

(57) Abstract: The present invention relates to an inorganic illuminant that is produced by means of a solid phase synthesis and that has an average particle size of not more than 1,000 nm. The invention also relates to a method for producing an inorganic illuminant with an average particle size of not more than 1,000 nm. The invention further relates to a printing colour and an object which are provided with an inventive illuminant and/or an illuminant that is produced according to the inventive method and/or a mixture of two or more thereof. The invention also relates to a method for identifying an inventive object that is provided with an inventive illuminant and/or an illuminant which is produced according to the inventive method and/or a mixture of two or more thereof.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft einen anorganischen mittels einer Festkörpersynthese hergestellten Leuchtstoff mit einer mittleren Teilchengröße von höchstens 1000 nm und ein Verfahren zur Herstellung eines anorganischen Leuchtstoffes mit einer mittleren Teilchengröße von höchstens 1000 nm. Ferner betrifft die Erfindung eine Druckfarbe und einen Gegenstand, die jeweils einen erfindungsgemässen Leuchtstoff und/oder einen Leuchtstoff, der nach dem erfindungsgemässen Verfahren hergestellt wurde und/oder ein Gemisch aus zwei oder mehr davon aufweisen. Weiter bezieht sich die Erfindung auf ein Verfahren zur Identifizierung eines erfindungsgemässen Gegenstands, der einen erfindungsgemässen Leuchtstoff und/oder einen Leuchtstoff, der nach dem erfindungsgemässen Verfahren hergestellt wurde und/oder ein Gemisch aus zwei oder mehr davon aufweist.

WO 00/63317 A3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 00/03543

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 221 562 A (KASEI OPTONIX) 13 May 1987 (1987-05-13) the whole document	1,2,4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/03543

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 19539315 A	24-04-1997	GB 2306486 A, B US 5770110 A	07-05-1997 23-06-1998
DE 19802588 A	29-07-1999	AU 2621299 A WO 9937836 A	09-08-1999 29-07-1999
EP 0258908 A	09-03-1988	JP 1018117 B JP 1536187 C JP 63066282 A DE 3779377 A FI 873829 A, B, US 4937150 A	04-04-1989 21-12-1989 24-03-1988 02-07-1992 06-03-1988 26-06-1990
US 5985173 A	16-11-1999	NONE	
EP 0221562 A	13-05-1987	DE 3685477 A JP 2078485 C JP 7045655 B JP 62201989 A KR 9403578 B	02-07-1992 09-08-1996 17-05-1995 05-09-1987 25-04-1994

Int. sales Aktenzeichen
PCT/EP 00/03543

A. KLASSTIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

A. KLASSEIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES					
IPK 7	C09K11/02	B41M3/06	B41M3/14	D01F2/14	C09K11/08
	C09K11/67	C09K11/64	C09K11/60	C09K11/58	C09K11/57

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Bezeichnung des Mindestrohstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C09K B41M D01F

Researcherte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal. WPI Data, PAJ, INSPEC, IBM-TDB

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	DE 195 39 315 A (HOECHST AG) 24. April 1997 (1997-04-24) das ganze Dokument	1-3,6-12
P,Y	DE 198 02 588 A (RIEDEL DE HAEN AG) 29. Juli 1999 (1999-07-29) das ganze Dokument	1-3,6-12
X	EP 0 258 908 A (JAPAN RES DEV CORP ;STANLEY ELECTRIC CO LTD (JP)) 9. März 1988 (1988-03-09) das ganze Dokument	1-4
P,X	US 5 985 173 A (HSU DAVID S Y ET AL) 16. November 1999 (1999-11-16) das ganze Dokument	1-3
	-/-	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

X Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

7. Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

A Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abchlusses der internationalen Recherche

8. August 2000

Abenddatum des internationalen Rechercheberichts

16/08/2000

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Drouot-Onillon, M-C

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 221 562 A (KASEI OPTONIX) 13. Mai 1987 (1987-05-13) das ganze Dokument _____	1,2,4

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/03543

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 19539315 A	24-04-1997	GB 2306486 A,B US 5770110 A	07-05-1997 23-06-1998
DE 19802588 A	29-07-1999	AU 2621299 A WO 9937836 A	09-08-1999 29-07-1999
EP 0258908 A	09-03-1988	JP 1018117 B JP 1536187 C JP 63066282 A DE 3779377 A FI 873829 A,B, US 4937150 A	04-04-1989 21-12-1989 24-03-1988 02-07-1992 06-03-1988 26-06-1990
US 5985173 A	16-11-1999	KEINE	
EP 0221562 A	13-05-1987	DE 3685477 A JP 2078485 C JP 7045655 B JP 62201989 A KR 9403578 B	02-07-1992 09-08-1996 17-05-1995 05-09-1987 25-04-1994